

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-146348

(P2004-146348A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int.C1.⁷

HO 1 M 4/66
HO 1 M 2/16
HO 1 M 4/02
HO 1 M 4/04
HO 1 M 4/58

F 1

HO 1 M 4/66
HO 1 M 2/16
HO 1 M 4/02
HO 1 M 4/04
HO 1 M 4/04

A 5HO17
P 5HO21
C 5HO29
D 5HO50
A

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-164281 (P2003-164281)

(22) 出願日

平成15年6月9日 (2003.6.9)

(31) 優先権主張番号

2002-065483

(32) 優先日

平成14年10月25日 (2002.10.25)

(33) 優先権主張国

韓国 (KR)

(71) 出願人

590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
75番地

(74) 代理人

100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人

100064908

弁理士 志賀 正武

(72) 発明者

季 清玩

大韓民国京畿道水原市八達區靈通洞 (番地
なし) ハンゴルマウル住公1団地アパー
ト107棟505号

最終頁に続く

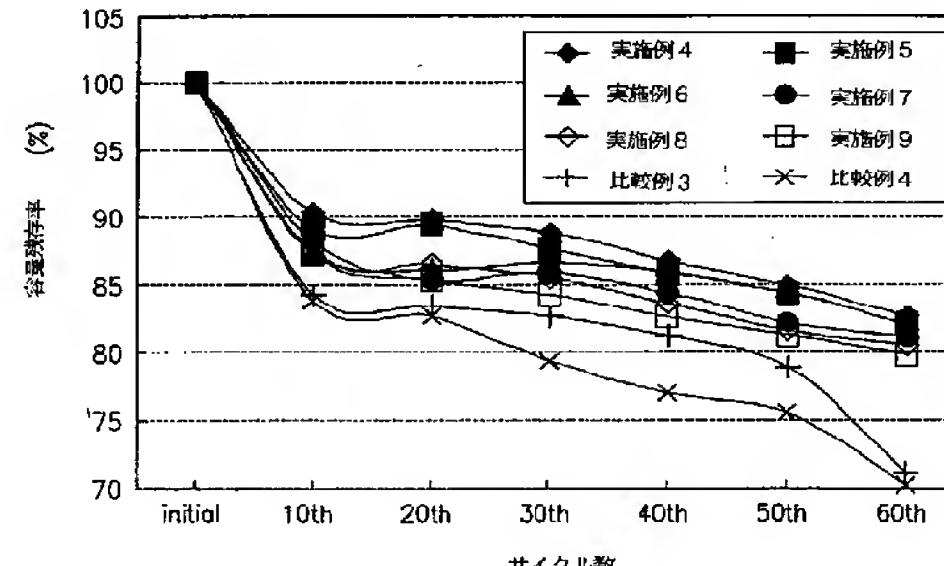
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 寿命特性に優れたリチウム二次電池用負極、及び寿命特性に優れた負極を含むリチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】 本発明はリチウム二次電池用負極及びこれを含むリチウム二次電池に関するものであり、前記リチウム二次電池用負極は、平均表面粗度が 30 Å 乃至 4000 Å である基材；及び前記基材上にコーティングされたリチウム層；を含む。前記負極を含むリチウム二次電池は、寿命特性が優れている。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

平均表面粗度が 30 Å 乃至 4000 Å である基材；及び
前記基材上にコーティングされたリチウム層；
を含むリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】

前記基材の平均表面粗度が 30 Å 乃至 3000 Å である、請求項 1 に記載のリチウム二次
電池用負極。

【請求項 3】

前記基材の平均表面粗度が 80 Å 乃至 1500 Å である、請求項 2 に記載のリチウム二次
電池用負極。 10

【請求項 4】

前記基材の平均表面粗度が 80 Å 乃至 500 Å である、請求項 3 に記載のリチウム二次電
池用負極。

【請求項 5】

前記基材の平均表面粗度が 80 Å 乃至 100 Å である、請求項 4 に記載のリチウム二次電
池用負極。

【請求項 6】

前記基材は、伝導性物質からなる、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 7】

前記基材は、金属ホイル、金属フィルム、伝導性ポリマーフィルム、金属が蒸着されたポ
リマーフィルム及び導電剤が含浸されたポリマーフィルムからなる群より選択されたもの
である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。 20

【請求項 8】

前記金属は、銅またはニッケルである、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 9】

前記伝導性ポリマーフィルムは、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチ
オフェン、ポリ(ピフェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリアズレン(Poly
azulene)、ポリペリナフタレン(PolyPerinaphthalene)、ポリアセン(Polyacene) 及びポリナフタレン-2, 6-ジイルからなる
群より選択された少なくとも一つである、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極。 30

【請求項 10】

前記金属が蒸着されたポリマーフィルムは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、
ポリ(ビニリデンフルオライド)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリスチレン、
ポリ(アクリロニトリル)、ポリ(ビニルクロライド)、ポリカーボネート、ポリアクリ
レート及びこれらとの共重合体またはこれらとの混合物からなる群より選択された少なくとも
一つのポリマーフィルム上に金属が蒸着されたものである、請求項 7 に記載のリチウム
二次電池用負極。

【請求項 11】

前記導電剤が含浸されたポリマーフィルムは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミ
ド、ポリ(ビニリデンフルオライド)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリスチレン、
ポリ(アクリロニトリル)、ポリ(ビニルクロライド)、ポリカーボネート、ポリアクリ
レート及びこれらとの共重合体またはこれらとの混合物からなる群より選択された少なくとも
一つのポリマーフィルム内に導電剤が分散しているものである、請求項 7 に記載のリチ
ウム二次電池用負極。 40

【請求項 12】

前記導電剤は、伝導性金属酸化物、金属及び炭素類物質からなる群より選択されたもの
である、請求項 11 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 13】

前記導電剤は、酸化錫、リン酸錫(SnPO₄)、酸化チタン、ペロブスカイト(Per
ovite) 50

ovskite) 物質、錫、銅、ニッケル、黒鉛及びカーボンブラックからなる群より選択されたものである、請求項 11 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 14】

前記金属が蒸着されたポリマーフィルムは、平均表面粗度が 30 Å 乃至 3000 Å であるポリマーフィルム上に金属を蒸着したものである、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 15】

前記金属が蒸着されたポリマーフィルムの平均表面粗度が 30 Å 乃至 1500 Å である、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 16】

10

前記金属が蒸着されたポリマーフィルムの平均表面粗度が 30 Å 乃至 500 Å である、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 17】

前記金属が蒸着されたポリマーフィルムの平均表面粗度が 30 Å 乃至 100 Å である、請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 18】

前記リチウム層は、基材上にリチウムを蒸着して形成されたか、又はリチウムホイルを圧着して形成されたものである、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 19】

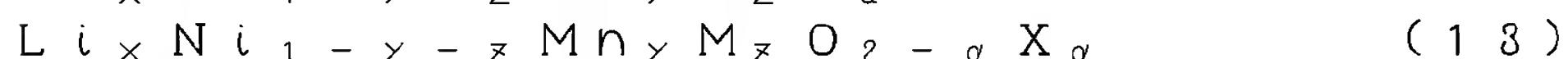
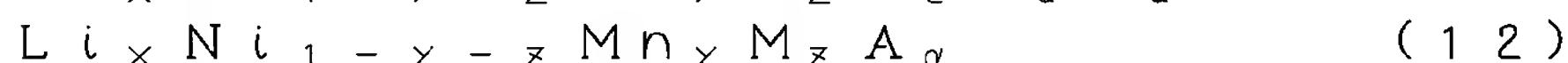
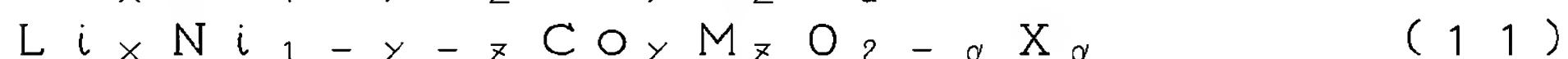
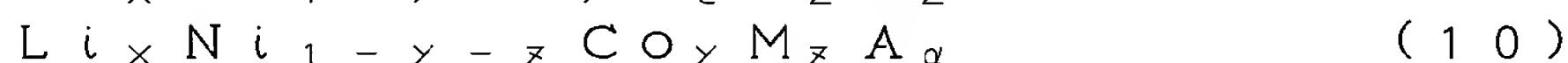
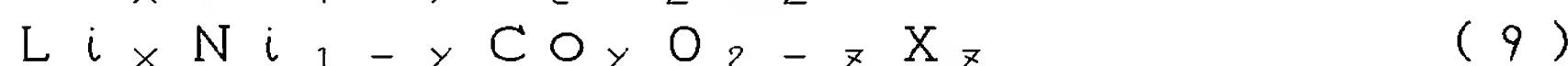
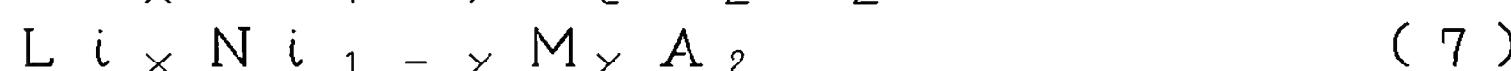
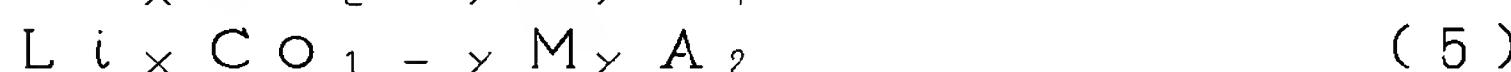
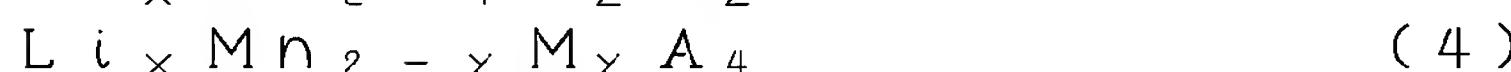
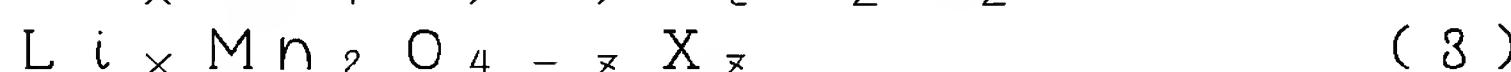
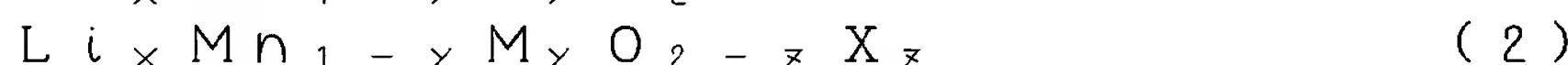
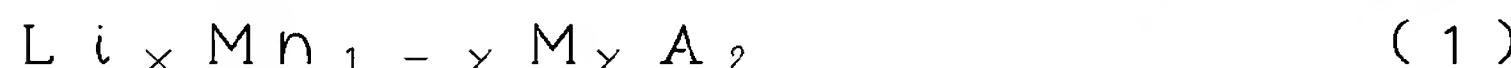
20

請求項 1 乃至 19 のうちのいずれか一項による負極；及びリチウム含有金属酸化物、リチウム含有カルコゲナイト化合物、硫黄系物質及び伝導性ポリマーからなる群より選択された少なくとも一つの正極活性物質を含む正極；

からなるリチウム二次電池。

【請求項 20】

前記リチウム含有金属酸化物またはリチウム含有カルコゲナイト化合物は、下記の化学式のうちのいずれか一つで示されるものである、請求項 19 に記載のリチウム二次電池：



前記式で、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、
M は Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V または希土類元素からなる群
より選択された少なくとも一つの元素であり、A は O、F、S 及び P からなる群より選択
された元素であり、X は F、S または P である。

30

【請求項 21】

前記硫黄系物質は、硫黄元素、 $Li_2 S_n$ ($n \geq 1$)、カソード液 (cathode) に溶解された $Li_2 S_n$ ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物、及び炭素・硫黄ポリマー ($(C_2 S_x)_n$: $x = 2.5$ 乃至 50, $n \geq 2$) からなる群より選択されたものである、請求項 19 に記載のリチウム二次電池。

40

【請求項 22】

前記リチウム二次電池は、正極と負極との間にセパレータをさらに含み、

50

前記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン／ポリプロピレン2層セパレータ、ポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレン3層セパレータ、及びポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン3層セパレータからなる群より選択されたものである、請求項19に記載のリチウム二次電池。

【請求項23】

前記リチウム二次電池は、電解質をさらに含み、前記電解質は非水性電解質または固体電解質である、請求項19に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明はリチウム二次電池用負極及びこれを含むリチウム二次電池に係り、さらに詳しくは、寿命特性に優れたりチウム二次電池用負極及びこれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近、携帯用電子機器の小型化及び軽量化の傾向と関連し、これら機器の電源として用いられる電池の高性能化及び大容量化に対する必要性が高まっている。このような電池は、正極と負極とに電気化学反応が可能な物質を用いることによって電力を発生させる。電池の容量、寿命、電力量のような電池の性能及び安全性を左右する要素は、正極と負極との電気化学反応に参与する活物質の電気化学的特性である。したがって、このような正極や負極活物質の電気化学的特性を改善しようとする研究が進められている。

20

【0003】

現在用いられている電池用活物質のうち、リチウムは、単位質量当りの電気容量が大きいので高容量電池を提供することができ、電気陰性度が大きいので高電圧電池を提供することができる。また、リチウム金属を負極活物質として用いる場合は、リチウム金属が活物質及び集電体として同時に用いられるので、別途の電流集電体を用いる必要がなく、リチウム金属プレートをそのまま負極極板として用いることができる。また、リチウムを金属に一定の厚さで蒸着したり、リチウムホイルを電流集電体である金属ホイルまたはエックスメト(exmete; expanded metal)などのシートに圧着したりする方法で製造したものを負極極板として用いることもでき、ポリマーフィルム上に金属を蒸着した後でリチウムホイルを付着させたりリチウム金属を蒸着させたりして用いることもできる。

30

【0004】

しかし、リチウム金属は安全性が欠如しているリチウム金属の電解液との副反応が起こりやすく、この副反応によってデンドライトが形成されたり、長寿命のために正極活物質対比で4倍乃至5倍にもなるリチウムの量が必要となったりするため、使用上の難しさがある。また、前述の蒸着または圧着方法で製造された負極極板は、リチウム金属ホイルの最も外面の表面のリチウムだけが電池の電気化学的反応に参与することになるが、この時、極板の表面状態が良好でない場合には、デンドライトが著しく形成されてしまい、電気化学反応に参与できないリチウムの量が多くなるという問題点がある。

40

【0005】

また、リチウムを蒸着する場合、蒸着されたリチウムの平均表面粗度(R_a)は基材の平均表面粗度に比例するので、表面の粗い基材を用いて蒸着されたリチウム電極は、表面の滑らかな基材を用いて蒸着されたリチウム電極よりも寿命特性が低下する。これは、リチウムイオンが充放電によって移動する際にリチウム電極が表面上の尖点などに先に集まる現象があるので、平均表面粗度が粗い場合にはリチウムのデンドライト形成が著しくなり、最終的にはそれ以上充放電反応に参与することができないリチウムが多量生成される。したがって、電池の寿命が急激に悪くなる。

【0006】

したがって、本発明者は、負極基材の平均表面粗度を好ましい範囲に調節することによっ

50

テリチウム二次電池の寿命特性を著しく向上させることができるという点に着眼して、本発明を発明するに至った。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前述した問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は、寿命特性に優れたリチウム二次電池用負極を提供することにある。

【0008】

また、本発明の目的は、前記寿命特性に優れた負極を含むリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明は、平均表面粗度が80Å乃至4000Åである基材；及び前記基材上にコーティングされたリチウム層；を含むリチウム二次電池用負極を提供する。

【0010】

本発明はまた、前記リチウム二次電池用負極を含むリチウム二次電池を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を添付した図面を参照してさらに詳細に説明する。

【0012】

本発明の好ましい実施例1によれば、リチウム二次電池の寿命特性を著しく改善させることができるリチウム二次電池用負極を提供することができます。図1は、本発明のリチウム二次電池用負極の断面を示したものである。

【0013】

本発明のリチウム二次電池用負極10は、平均表面粗度が80Å乃至4000Åである基材20上にリチウム層30がコーティングされて形成されたものであり、前記基材は負極の電流集電体として用いられる。前記基材20の平均表面粗度は、80Å乃至3000Åがより好ましく、80Å乃至1500Åがより好ましく、80Å乃至500Åであるのがより好ましく、80Å乃至100Åであるのが最も好ましい。前記平均表面粗度が80Å未満であると、労力及び時間が過度に消費されるので経済性が劣り、基材の平均表面粗度が4000Åを超えると、負極の表面中の尖点にリチウムが集まる確率が高くなるのでリチウムのデンドライト形成量が増加し、充放電が進むほど、それ以上充放電反応に参与することができないデッドリチウム(dead lithium)の生成量が増えてしまい、電池の寿命特性が悪くなるという問題点がある。

【0014】

前記負極基材20は伝導性基材であるのが好ましい。伝導性基材を用いれば、電気的ネットワークの連続性が生成されて継続して電子の供給を受けることができる、電気化学反応に参与することができないリチウムの量を減少させることができる。

【0015】

このような伝導性負極基材としては、金属ホイル、金属フィルム、伝導性ポリマーフィルム、金属が蒸着されたポリマーフィルム、導電剤が含浸されたポリマーフィルムなどを用いることができる。負極基材の平均表面粗度を調節する方法は基材の種類によって異なるが、金属材の場合には、例えばポリシング(Polishing)方法を用いることができ、ポリマーフィルムの場合には前記範囲の平均表面粗度を有する製品を購入して用いる。

【0016】

前記金属ホイルまたは金属フィルム形態の負極基材として使用可能な金属としては、銅またはニッケルなどがある。前記伝導性ポリマーフィルムとしては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリ(P-フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリアズレン(Polyazulene)、ポリペリナフタレン(Poly-

10

20

30

40

50

Perinaphthalene)、ポリアセン(Polyacene)、ポリナフタレン-2,6-ジイルなどがある。前記金属が蒸着されたポリマーフィルムは、ポリマーフィルム上に銅またはニッケルなどの金属を蒸着したものと意味する。金属が蒸着されたポリマーフィルムのポリマーフィルムもまた負極基材の平均表面粗度に大きな影響を与えるので、金属が蒸着される前に平均表面粗度を負極基材の平均表面粗度と同一な範囲に調節するのが好ましい。前記導電剤が含浸されたポリマーフィルムは、伝導性金属酸化物、金属または炭素類の物質がポリマーフィルム内に分散しているポリマーフィルムを意味する。前記導電剤の具体的な例としては、酸化錫、リン酸錫(SnPO₄)、酸化チタン、及びペロブスカイト(Petrovskite)物質(LaSrCoO₃、LaSrMnO₃)のような伝導性金属酸化物、錫、銅、及びニッケルのような金属、黒鉛及びカーボンブラックのような炭素類伝導性物質などがある。10

【0017】

前記金属が蒸着されたポリマーフィルムまたは導電剤が含浸されたポリマーフィルムの製造時に用いられるポリマーとしては、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)、ポリ(ブチレンテレフタレート)(PBT)などのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ナイロンなどのポリアミド、ポリ(ビニリデンフルオライド)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリスチレン、ポリ(アクリロニトリル)、ポリ(ビニルクロライド)、ポリカーボネート、ポリ(メチルメタクリレート)などのポリアクリレート、またはこれらとの共重合体、またはこれらの混合物などが用いられ、二重ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ(ビニルクロライド)20が好ましく用いられる。

【0018】

負極基材の平均表面粗度は、金属ホイル又は金属フィルムの場合には圧延、ポリシング(Polishing)などの方法を用いて調節することができ、ポリマーフィルムの場合にはコーティング処理方法を用いることができ、一定の範囲の平均表面粗度を有するポリマーフィルムを購入して用いることもできる。

【0019】

平均表面粗度が優れた基材上にリチウム金属をコーティングして負極として用いれば、充放電時にリチウムイオンがリチウム電極の表面中のいずれか一つの尖点などに集まる確率が減り、これによってリチウムのデンドライトの形成が抑制され、充放電時にそれ以上電気化学的反応に参与することができないデッドリチウム(dead lithium)の生成量が減り、リチウム二次電池の寿命を向上させることができる。30

【0020】

50 μm以下の厚さを有するリチウム金属を負極に用いる場合には、通常、電極を支持することができる基材を用いるが、平均表面粗度が調節された基材を用いれば、リチウム金属の平均表面粗度も好ましい範囲に調節することができるので好ましい。

【0021】

負極基材20にリチウム層30を形成する方法としては、基材上にリチウムを蒸着したり、リチウムを圧着したりする方法などが用いられるが、蒸着方法がより好ましい。その中でもタンクスチンポート(Tungsten boat)又はモリブデンポート(Molybdenum boat)を用いてリチウムを蒸着する方法が最も好ましく用いられる。蒸着時の圧力は5.0 × 10⁻⁷ torr乃至5.0 × 10⁻⁶ torrの範囲に調節されるのが好ましい。40

【0022】

前記リチウム金属負極は、リチウム二次電池の負極として用いることができる。リチウム二次電池は、用いるセパレータと電解質との種類によってリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、及びリチウムポリマー電池に分類され、形態によって円筒形、角形、コイン形、パウチ形などに分類され、サイズによってバルクタイプと薄膜タイプとに分類することができる。これら電池の構造と製造方法とは、この分野で広く知られている。この中の角形リチウムイオン電池の構造は、図2に示されている。前記角形リチウムイオ50

ン電池3は、正極5、負極6、及び前記正極5と負極6との間に存在するセパレータ7を含む電極組立体4をケース8に入れた後、ケース8の上部に電解液を注入し、キャップフレーント11で密封して組立てる。

【0023】

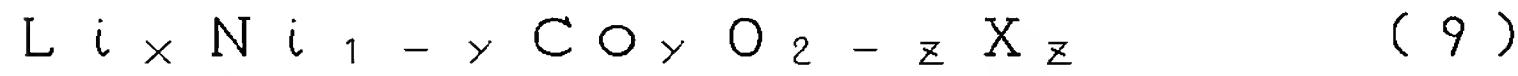
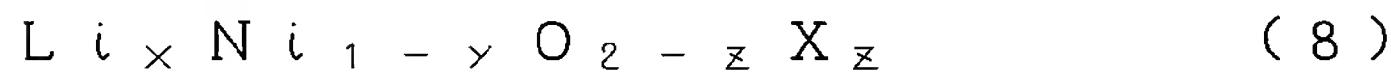
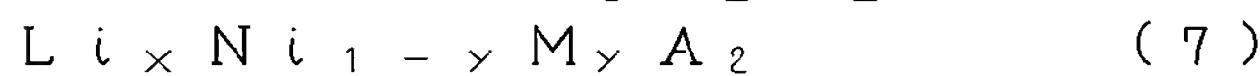
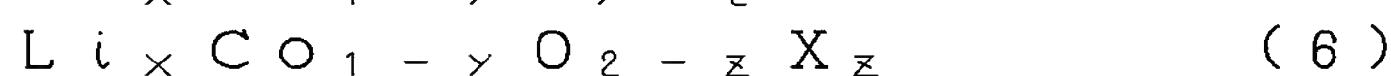
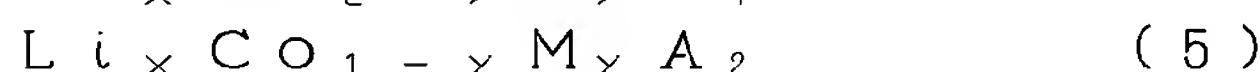
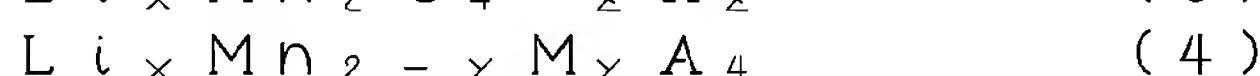
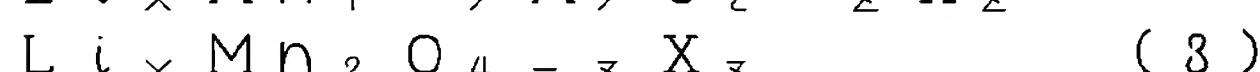
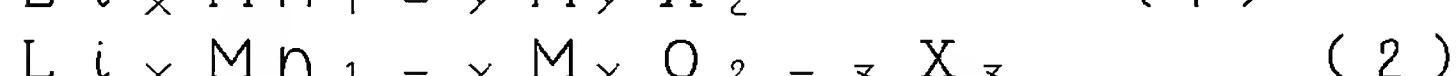
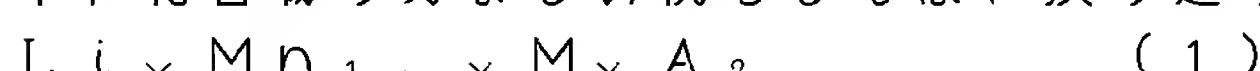
本発明の好ましい実施例2によれば、前記実施例1による負極を含むリチウム二次電池を提供する。

【0024】

前記リチウム二次電池は、平均表面粗度が30Å乃至4000Åである基材及び前記基材上にコーティングされたリチウム層を含む負極；並びにリチウム含有金属酸化物、リチウム含有カルコゲナイト化合物、硫黄系物質、及び伝導性ポリマーからなる群より選択された少なくとも一つの正極活性物質を含む正極；からなる。
10

【0025】

前記正極活性物質として用いられるリチウム含有金属酸化物またはリチウム含有カルコゲナイト化合物の好ましい例としては、次の通りの化合物がある。



前記式で、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq \alpha \leq 2$ であり、MはAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、Vまたは希土類元素からなる群より選択された少なくとも一つの元素であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択された元素であり、XはF、SまたはPである。
20
30

【0026】

前記正極活性物質として用いられる硫黄系物質としては、硫黄元素、 $Li_2 S_n$ ($n \geq 1$)、カソード液 (cathode) に溶解された $Li_2 S_n$ ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物、炭素・硫黄ポリマー ($(C_2 S_x)_n$: $x = 2, 5$ 乃至 50 , $n \geq 2$) などがある。

【0027】

リチウム二次電池の種類によっては正極と負極との間にセパレータが存在することがある。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンまたはこれらとの2層以上の多層膜が用いられ、ポリエチレン/ポリプロピレン2層セパレータ、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン3層セパレータ、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層セパレータなどのような混合多層膜が使用可能であるのはもちろんである。
40

【0028】

リチウム二次電池に充填される電解質としては、非水性電解質または公知の固体電解質などが使用可能である。

【0029】

前記非水性電解質は、有機溶媒にリチウム塩を溶解させて製造する。前記有機溶媒には、非水性有機溶媒としてはカーボネート、エステル、エーテルまたはケトンを用いることができる。前記カーボネートとしては、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、メチルプロピルカーボネート (50

MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などを用いることができ、前記エステルとしては、n-メチルアセテート、n-エチルアセテート、n-ブロピルアセテートなどを用いることができ、前記エーテルとしては、ジメチルエーテル(DME)、テトラヒドロフラン(THF)などを用いることができる。

【0030】

前記リチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiASF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、LiC₄F₉SO₃、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiN(C_XF_{2X+1}SO₂)(C_YF_{2Y+1}SO₂) (10ここで、X及びYは自然数である)、LiCl、及びLiIからなる群より選択された1種または2種以上を混合させて使用可能である。

【0031】

前記固体電解質としては、ポリエチレン酸化物重合体電解質または一つ以上のポリオルガノシロキサン側鎖またはポリオキシアルキレン側鎖を含有する重合体電解質、Li₂S-SiS₂、Li₂S-GeS₂、Li₂S-P₂S₅、Li₂S-B₂S₃などのような硫黄化物電解質、Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄、Li₂S-SiS₂-Li₃SO₄などのような無機化合物電解質などが好ましく用いられる。

【0032】

次に、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。20

【0033】

〈実施例1〉

負極基材として25μmの厚さの銅ホイルを用いた。銅ホイルの平均表面粗度をオプティカル3Dプロファイリングシステム(Optical 3D Profiling System) (モデル名NT2000、WYKO社製造) を用いて測定した。測定された平均表面粗度(Ra)は1400Å(0.14μm)であった。銅ホイル上に一辺が1.2cmの正方形のホールが空いたステンレススチール材質のマスクを被せて1.5μmの厚さのリチウム金属を蒸着した。リチウムが蒸着された銅ホイルを負極として用い、リチウムホイルを対極として用いてテストセルを製造した。電池製造に用いられた電解液は、1MのLiSO₃CF₃が溶解されたジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタン(5/2/1/2の体積比)を用いた。30

【0034】

〈実施例2〉

負極基材としてポリ(エチレンテレフタレート)(PET)フィルムに銅を蒸着したものを用いた。200μmの厚さのPETフィルムにタンクステンポートを用いて2×10⁻⁶トトトで銅を蒸着して負極基材を製造した。この時、蒸着された銅の厚さは0.1μmであり、負極基材の平均表面粗度は100Å(0.01μm)であった。負極基材の平均表面粗度はオプティカル3Dプロファイリングシステム(モデル名NT2000、WYKO社製造)を用いて測定した。負極基材上に一辺が1.2cmである正方形のホールが空いたステンレススチール材質のマスクを被せて1.5μmの厚さのリチウム金属を蒸着した。これを負極として用い、リチウムホイルを対極として用いてテストセルを製造した。電池製造に用いられた電解液は、1MのLiSO₃CF₃が溶解されたジオキソラン/ジグライム/スルホラン/ジメトキシエタン(5/2/1/2の体積比)を用いた。40

【0035】

〈比較例1〉

負極基材として平均表面粗度が4500Å(0.45μm)である銅ホイルを用いたことを除いては、前記実施例1と同一な方法でテストセルを製造した。

【0036】

前記実施例1、2及び比較例1のテストセルを1mA/cm²の電流密度で360秒間定電流充放電を実施してサイクル効率を測定した。その結果を下記の表1に記載した。

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
サイクル効率(%)	70.3%	80.7%	50.5%

【0037】

前記表1から分かるように、本発明の平均表面粗度の範囲を有する実施例1及び実施例2の負極を用いる場合にサイクル効率が比較例1よりも優れており、特に、平均表面粗度が低いほどサイクル効率特性が優れていることが分かる。

10

【0038】

〈実施例3〉

負極基材としてポリ(エチレンテレフタレート)(PET)フィルムに銅を蒸着したものを使いた。200μmの厚さのPETフィルムにタンクスチレンポートを用いて2×10⁻⁶トロトロで銅を蒸着して負極基材を製造した。この時、蒸着された銅の厚さは0.1μmであり、負極基材の平均表面粗度は100Å(0.01μm)であった。負極基材の平均表面粗度はオプティカル3Dプロファイリングシステム(モデル名NT2000、WYKO社製造)を用いて測定した。負極基材上に一辺が1.2cmである正方形のホールが空いたステンレススチール材質のマスクを被せて1.5μmの厚さのリチウム金属を蒸着して負極を製造した。

20

【0039】

正極活物質として硫黄粉末、バインダーとしてポリエチレンオキサイド(PEO)、及び導電剤としてケッテンブラック(ketten black)を各々75重量%、12重量%及び13重量%用いて正極を製造した。そして、セパレータとしてはポリプロピレン(PP)／ポリエチレン(PE)／ポリプロピレン(PP)の3重層多孔性ポリマーフィルムを用い、セパレータの厚さは16μmであった。前記負極、正極及びセパレータを用いてテストセルを製造した。電池製造時に用いられた電解質は、1MのLi_{0.8}CF₃が溶解されたジメトキシエタン／ジグライム／ジオキソラン(4:4:2体積比)を用いた。

30

【0040】

〈比較例2〉

平均表面粗度が4470Å(0.447μm)である10μmの厚さの銅ホイル基材上にリチウム20μmを蒸着して負極を製造した。銅ホイル基材の平均表面粗度はオプティカル3Dプロファイリングシステム(モデル名NT2000、WYKO社製造)を用いて測定した。リチウムの蒸着はタンクスチレンポート(Tungsten boat)を用いて実施し、蒸着時の圧力は2.0×10⁻⁶トロトロであった。前記負極を用いて実施例3と同一な方法でテストセルを製造した。

【0041】

負極基材がセルの寿命特性に与える効果を確認するために、前記実施例3と比較例2とで製造したテストセルを1.5V乃至2.8Vの電圧範囲で0.2C充電及び0.5C放電して寿命特性を評価し、その結果を図8に示した。図8に示されているように、平均表面粗度が100Åである基材上にリチウムが蒸着された負極を含む実施例2のテストセルの寿命特性は、平均表面粗度が4470Åである基材上にリチウムが蒸着された負極を含む比較例2のテストセルよりも非常に優れていることが分かる。

40

【0042】

〈実施例4～9及び比較例3～4〉

平均表面粗度による電池特性を評価するために、200μmの厚さの銅プレートの平均表面粗度を各々450Å(実施例4)、1078Å(実施例5)、1424Å(実施例6)、2000Å(実施例7)、2473Å(実施例8)、3200Å(実施例9)、4537Å(比較例3)及び5520Å(比較例4)に調節した。平均表面粗度が調節された銅

50

プレート上にリチウム金属 $20 \mu\text{m}$ を蒸着して負極を製造した。蒸着工程はタンクステンポートを用いて実施し、蒸着時の圧力は 2×10^{-6} タントリであった。製造された負極を用いて実施例 3 と同一な方法でテストセルを製造した。テストセルの容量残存率（（残存容量／初期容量）×100）の比率を測定し、その結果を下記表 2 に記載した。

【0043】

【表 2】

実施例及び比較例	10回目 残存率 (%)	20回目 残存率 (%)	30回目 残存率 (%)	40回目 残存率 (%)	50回目 残存率 (%)	60回目 残存率 (%)
実施例 4 450 Å	90.3	89.7	88.7	86.6	84.9	82.6
実施例 5 1078 Å	89.0	89.4	87.6	85.8	84.3	82.0
実施例 6 1424 Å	87.4	86.1	86.6	85.7	84.3	81.8
実施例 7 2000 Å	88.2	85.3	85.8	84.3	82.9	81.0
実施例 8 2473 Å	87.1	86.4	85.5	83.6	82.5	80.5
実施例 9 3200 Å	87.2	85.3	84.2	82.5	82.5	79.8
比較例 3 4537 Å	84.2	83.4	82.6	81.1	77.5	71.1
比較例 4 5520 Å	83.7	82.6	79.3	76.9	75.5	70.3

10

【0044】

前記表 2 のデータの結果を図 4 に示した。表 2 及び図 4 から分かるように、平均表面粗度が本発明の範囲にある実施例 4 乃至実施例 9 の寿命特性は、比較例 3 及び比較例 4 に比べて優れている。

20

【0045】

【発明の効果】

本発明のリチウム二次電池用負極は、基材の平均表面粗度を一定の範囲に調節することにより、既存のリチウム金属負極に比べてリチウム二次電池の寿命特性を改善させることができる。

30

【0046】

本発明の単純な変形や変更はこの分野で通常の知識を有する者によって容易に実施することができ、このような変形や変更は全て本発明の領域に含まれると見なされる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明によって製造された負極の断面図である。

【図 2】リチウム二次電池の断面図である。

【図 3】実施例 3 及び比較例 2 のテストセルの寿命特性を示したグラフである。

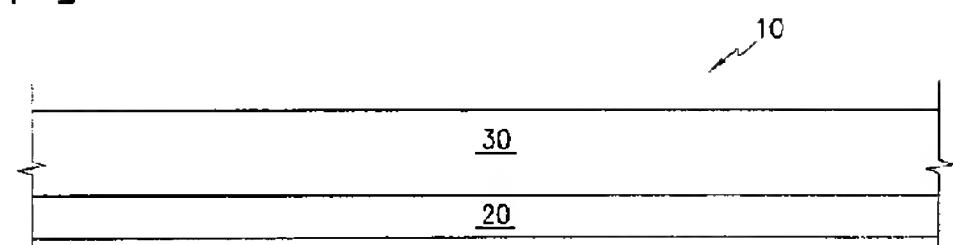
【図 4】実施例 4 乃至実施例 9 、及び比較例 3 乃至比較例 4 のテストセルの寿命特性を示したグラフである。

40

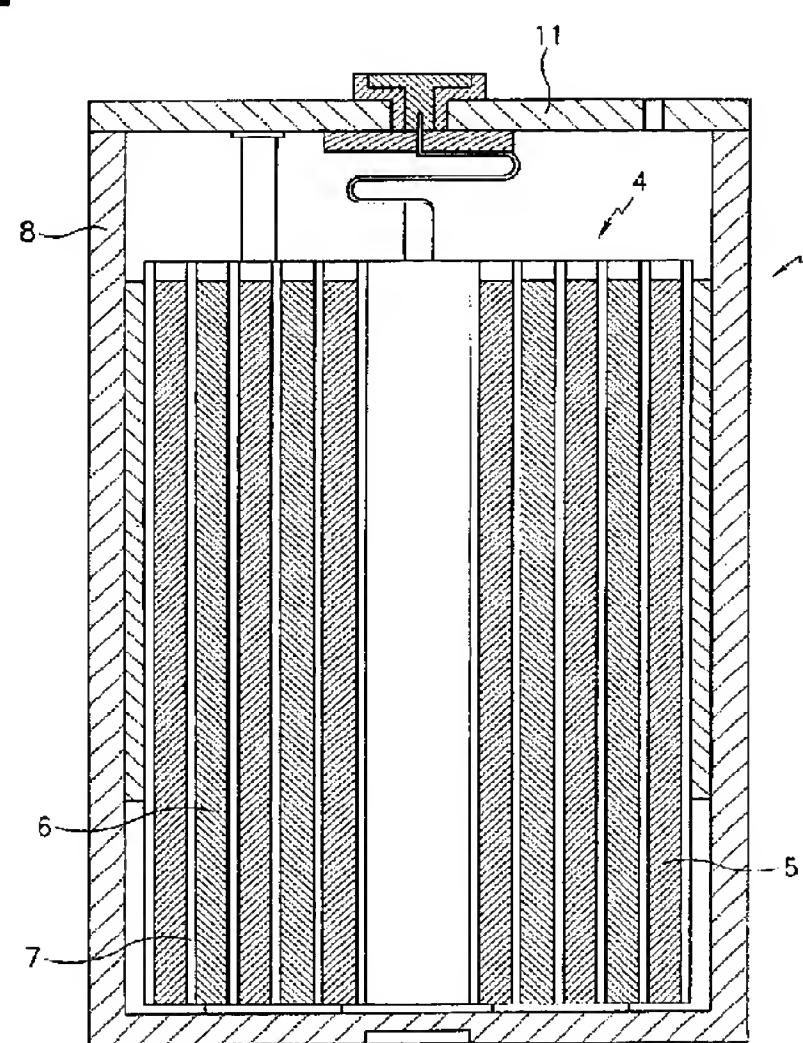
【符号の説明】

- 8 電池
- 4 電極組立体
- 5 正極
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 8 ケース
- 10 リチウム金属負極
- 11 キャッププレート
- 20 基材
- 30 リチウム層

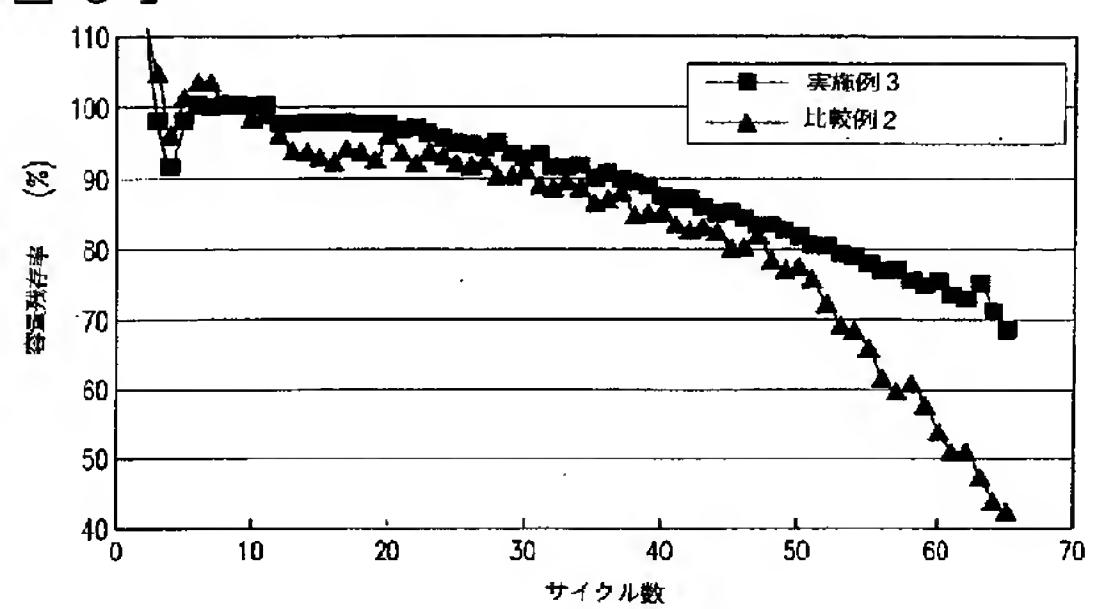
【図 1】



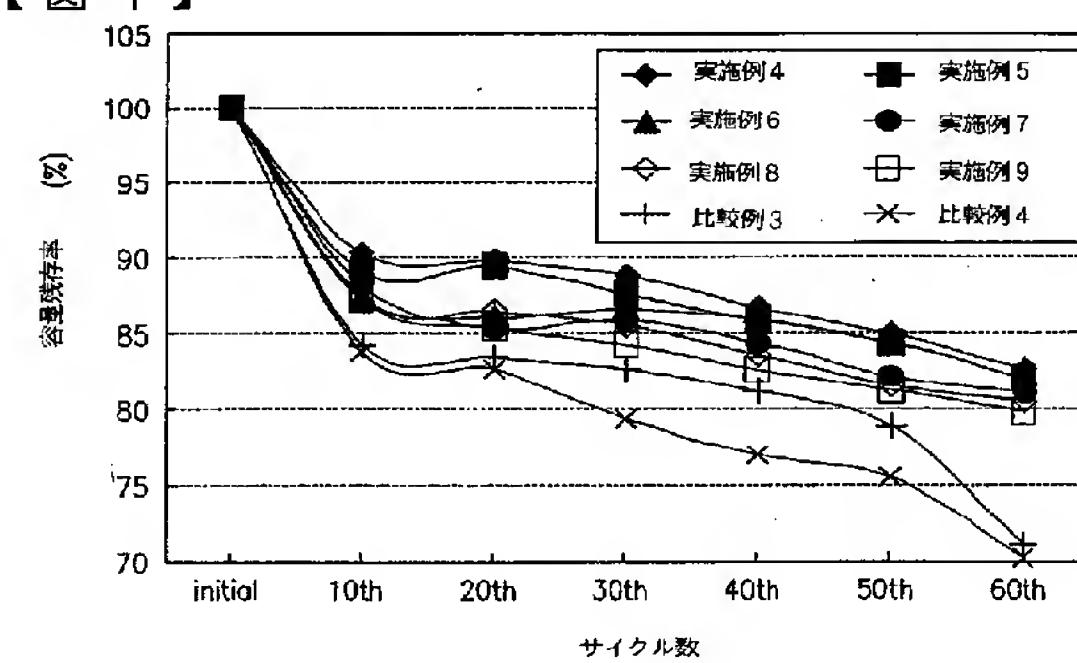
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード（参考）
H 01M 4/60	H 01M 4/58	
H 01M 4/64	H 01M 4/60	
H 01M 10/36	H 01M 4/64	A
H 01M 10/40	H 01M 10/36	A
	H 01M 10/40	B
	H 01M 10/40	☒

(72)発明者 重根

大韓民国京畿道水原市 善 九雲洞890番地 エルディコロンアパート101棟1008号

F ターム(参考) 5H017 AA03 BB00 BB13 CC01 DD01 DD05 DD06 EE01 EE04 EE07

HH03

5H021 CC04 EE04 EE10

5H029 AJ05 AK03 AK05 AK16 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07

AM12 AM16 BJ02 BJ14 CJ05 CJ24 DJ04 DJ07 HJ02 HJ04

5H050 AA07 BA16 CA07 CA08 CA09 CA11 CA20 CB12 DA03 DA04

DA06 DA07 DA19 FA05 FA15 GA07 GA24 HA02 HA04